

Studies on silyl-substituted 1,4-disila(Dewar benzene) and related compounds

| | |
|------|--|
| 著者 | 及川 徹 |
| 内容記述 | Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 4569, 2008.3.25 "February 2008"--Cover Includes bibliographical references |
| 発行年 | 2008 |
| URL | http://hdl.handle.net/2241/111086 |

氏 名 (本籍)

おい

かわ

とおる

及 川 徹 (北 海 道)

学 位 の 種 類

博 士 (理 学)

学 位 記 番 号

博 甲 第 4569 号

学位授与年月日

平成 20 年 3 月 25 日

学位授与の要件

学位規則第 4 条第 1 項該当

審 査 研 究 科

数理工学科学研究科

学 位 論 文 題 目

Studies on Silyl-substituted 1,4-Disila(Dewar benzene) and Related Compounds

(シリル置換 1,4- ジシラ (デュワーベンゼン) および関連化合物に関する研究)

主 査

筑波大学教授

理学博士

関 口 章

副 査

筑波大学教授

工学博士

鍋 島 達 弥

副 査

筑波大学教授

理学博士

木 越 英 夫

副 査

筑波大学教授

理学博士

市 川 淳 士

【106】

論 文 の 内 容 の 要 旨

代表的な芳香族化合物であるベンゼンの骨格炭素をケイ素で置き換えたシラベンゼンなどに代表される含ケイ素芳香族化合物は、その合成、構造、反応性ならびに芳香族性について非常に興味を持たれている。近年、モノシラベンゼンが合成・単離され、ベンゼンと同様に芳香族性を持つことが明らかにされている。一方、ベンゼン環内の 1,4- 位にケイ素原子を有する 1,4- ジシラベンゼンについては未だ単離例は無く、デュワーベンゼンなどの原子価異性体の数例が単離されているのみである。また、その反応性については報告例が非常に少なく、未開拓の分野である。

本研究はシリル置換 1,4- ジシラ (デュワーベンゼン) の反応性と、それに関連した化合物の性質について解明することを目的とした。第一章では、種々のアルカリ金属を 1,4- ジシラ (デュワーベンゼン) に作用させることで、それぞれ対応するジアニオン種を合成することに成功した。各種 NMR、反応性から、負電荷は骨格ケイ素上に局在化しており、非芳香族化合物であることを明らかにした。また、理論計算から、対カチオンの大きさやイオン性がジアニオン種の構造に大きく影響を与えることを明らかにした。

第二章では、1,4- ジシラ (デュワーベンゼン) の光反応性について検討した。その結果、捕捉剤の無い条件下ではゆっくりと 2,5- ジシラベンズバレンへと異性化するが、一酸化炭素やイソシアニドのようなカルベン等価体存在下では骨格 Si-Si 結合に対する挿入反応が速やかに進行し、対応するビシクロ化合物を与えることを見出し、その分子構造を X 線結晶構造解析により明らかにした。さらに、NMR、IR、および UV スペクトルにおいて、電気陽性なケイ素の影響とノルボルナジエン骨格の持つ高いひずみに由来する影響のために特徴的な領域に吸収が観測されることを見出した。また、カルベンの高周期類縁体であるジクロロゲルミレンのジオキサン錯体との光反応においても同様の挿入反応が進行して、対応する 7,7- ジクロロ -7- ゲルマビシクロ [2.2.1] ヘプタジエンが得られ、様々な系への拡張が可能であることを示した。

第三章では、第二章で合成した 7,7- ジクロロ -7- ゲルマビシクロ [2.2.1] ヘプタジエンを還元的に脱塩素化することで環状ジシリルゲルミレンの合成に成功した。これは、電気陽性な置換基を 2 つ持つゲルミレン

としては初めての合成例である。この分子はゲルミレン中心の空の p 軌道に対して分子内の C = C 結合から配位を受けた特異な電子構造を有しており、NMR および理論計算から支持された。また、反対側の C = C 結合に配位サイトを移動する過程が温度可変 ^{13}C NMR によって観測され、各種活性化パラメータを算出した。さらに、理論計算から、環状ジシリルゲルミレンは C = C 結合とゲルミレン中心とで 3 中心 2 電子結合を形成し、ビスホモ芳香族性が発現していることを明らかにした。これは、単離可能な化合物としては初めての例である。

審 査 の 結 果 の 要 旨

1,4-ジシラ（デュワーベンゼン）は 1,4-ジシラベンゼンの原子価異性体であり、その性質を明らかにすることでジシラベンゼンに関する新たな知見の得られる興味深い化合物である。その中でも特に、今回、アルカリ金属が異なることによる 1,4-ジシラ（デュワーベンゼン）ジアニオン種の性質の変化を実験的・理論的に明らかにしたことは、1,4-ジシラベンゼンの電子構造の理解につながり、高く評価できる。また、1,4-ジシラ（デュワーベンゼン）の光反応性では、様々なカルベン等価体存在下で反応を行うことで、骨格 Si-Si 結合に対して挿入したビシクロ化合物を与えることを見出し、生成物がこれまでに無い特徴を有すること、拡張性の高い反応であることを示しており、重要な知見を得たといえる。そして、光反応により合成される 7,7-ジクロロ-7-ゲルマビシクロ [2.2.1] ヘプタジエンの還元的脱塩素化によって、初めての環状ジシリルゲルミレンを合成することに成功し、分子内でのダイナミクスやビスホモ芳香族性を持つ興味深い分子であることを明らかにした。これは低配位化学や芳香族性の議論における新たな提案であり、特筆すべきことである。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。